

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-296960

(43) 公開日 平成5年(1993)11月12日

(51) Int. Cl. ⁵
G01N 27/12識別記号 庁内整理番号
C 7363-21

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 (全4頁)

(21) 出願番号 特願平4-96457

(22) 出願日 平成4年(1992)4月16日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 南方 尚

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 廣田 尚美

大阪府高槻市八丁畷町11番7号 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 有機ガスセンサー

(57) 【要約】

【目的】 本発明の課題は検出感度、加工が容易なガスセンサーを提供することを目的とする。

【構成】 比抵抗 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下 10^{-2} 以上の共役系高分子を検出部として、電子受容性ガスの吸着、拡散による検知部の電気抵抗変化を利用したガスセンサーである。

【効果】 本発明のガスセンサーは検出感度、耐久性に優れ、加工製造が容易なガスセンサーであり、工業用材料として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 比抵抗 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の共役系高分子を検知部として、電子受容性ガスの吸着・拡散による検知部の電気抵抗変化を利用したガスセンサー

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明はガスセンサーに関する。

【0002】

【産業上の利用分野】 本発明のガスセンサーは民生用材料、工業用材料に応用できる。

【0003】

【従来技術および問題点】 従来、ガスセンサーとして半導体ガスセンサー、固体電解質ガスセンサー、電気化学式ガスセンサー、水晶共振式ガスセンサーなどが知られている。このうち半導体ガスセンサーはガスの接触による電気抵抗変化や整流作用などの電気的特性変化を用い、電気信号からの検出が容易なため、各種ガスセンサーに実用化されている。これまで、半導体ガスセンサーとして酸化すず、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化鉄、酸化チタンなどの無機半導体材料、金属フタロシアニン、アントラセンなどの有機材料が用いられている。これらの無機材料は薄膜で用いる場合には成膜温度が高く、またバルクセンサーとして用いる場合焼結・切断・電極接続など行程が複雑であった。有機材料の場合は高抵抗のため感度が十分でなかった。

【0004】

【問題を解決するための手段】 このような問題点に鑑み、本発明者らは検出感度、加工性優れたガスセンサーを得べく鋭意検討を重ねた結果、本発明のガスセンサーを完成するに至った。すなわち本発明は、比抵抗 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の共役系高分子を検知部として、電子受容性ガスの吸着・拡散による検知部の電気抵抗変化を利用したガスセンサーに関するものである。

【0005】 まず本発明の検知部に用いる比抵抗 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の共役系高分子について説明する。本発明のガスセンサーは共役系高分子が電子受容性ガスの接触によってドーピング、表面吸着を受け、これによって電気電導度が変化することを用いるものである。本発明の検出部に用いる高分子の分子構造として、たとえばポリエン構造、ポリチエニレン構造、ポリチオフェン構造、ポリパラフェニレン構造、ポリフェニレンスルフィド構造、アセン系構造、ポリビフェニレン構造、ポリピリジノピリジン構造、ポリアレンメタイド構造、ポリシアノジエン構造、ポリフェニレンオキシド構造などの共役構造を有するものである。これらの骨格構造の一部にカルボニル基、エーテル基、エステル基、チオエーテル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミン基などの置換基で置換した構造を

用いて検出感度や耐熱性を調整することができる。本発明で用いる共役系高分子の電気抵抗はその比抵抗が $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の範囲である。比抵抗が $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ より大きい場合、センサーの抵抗が大きすぎるため検出が困難となるため好ましくない。また $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ より小さい場合ガス検出時の抵抗変化が小さくなるため検出感度が低下し好ましくない。

【0006】 この高分子の作製は、たとえばモノマーの重合反応、前駆体高分子の熱処理や化学反応処理などによって行う。この作製法として前駆体高分子の熱処理によって行う場合についてその作製例を説明する。この前駆体の例として、ポリアクリロニトリル及びポリアクリロニトリル共重合体、ポリアクリル酸エステルポリメタクリル酸エステル、レーヨン、綿、などのセルロース系高分子、フェノール系ポリマー、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、スルホン化ポリエチレン、スルホン化ポリプロピレン、ポリチエニレン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレン、ポリアセチレン、ピッチ系材料およびこれらの複合材料を挙げることができる。これらの前駆体ポリマーの熱処理によって検出部を作製する。この例として、たとえばポリアクリロニトリル共重合体を 200°C 以上 1000°C 以下の温度で熱処理した高分子を挙げることができる。この熱処理において、加熱雰囲気は不活性ガスまたは酸素-不活性ガスの混合ガスにより、処理時間は2分から30日の範囲で行う。この熱処理によって、ポリピリジノピリジン構造、ポリピリジノピリジン-ポリシアノエチレン-ポリシアノアセチレン構造の高分子が得られる。

【0007】 またこの熱処理によって耐熱性を向上させることも可能である。例えば、 270°C の温度で熱処理下ポリアクリロニトリル共重合体は 200°C 以上の耐熱性を有し、高温環境下でも使用可能である。共役系高分子を前駆体高分子の化学反応処理で作製する場合、たとえば前駆体高分子の主鎖の置換基を化学反応で脱離させて共役系高分子を作製することができる。この例として、たとえばポリ塩化ビニル、ポリ（塩化ビニル-塩化ビニリデン）共重合体をアミンで脱塩素または脱塩酸することによってポリエン構造の共役系高分子を作製することができる。

【0008】 さらに共役系高分子をモノマーの重合反応で作製することができる。このモノマーとしてたとえば、アセチレン、ジアセチレン、ピロール、チオフェン、アニリン、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピリジンおよびその誘導体を挙げることができる。その重合方法はモノマーの種類によって異なり、通常の方法で作製される共役系高分子を用いることができる。

【0009】 検知部の形態は、ガスを検出するために表面積が大きいことが好ましい。この形態として、薄膜、

フィルム、繊維、不織布、微粒子、粒状などを用いることができる。本発明のガスセンサーは前記の電気抵抗の共役系高分子材料を検出部として、電子受容性ガスが高分子表面に接触・内部拡散することによって、検出部の電気抵抗が変化することにより、ガスの検出を行う。通常、電子受容性ガスのドーピングによって検出部の電気抵抗は減少する。このように、本発明のガスセンサーは検出部の電気的特性変化によってガス検出を行うものである。

【0010】本発明のガスセンサーの構成について説明する。本発明のガスセンサーは前記で作製した共役系高分子材料を検知部として、この検知部の電子供与性ガス接触による電気電導度変化によって電子供与性ガスの検知を行うものである。このため検出部に複数の電極を設け電極間の検知部の電導度変化によってガスを検出する。

【0011】次に本発明のガスセンサーで検出する電子受容性ガスについて説明する。電子受容性ガスとしてF₂、Cl₂、Br₂、I₂、ICl、ICl₃、IBr、IFなどのハロゲン、PF₅、AsF₅、SbF₅、BF₃、BCl₃、BBR₃、SO₃、NO、NO₂、NO₃、SO₂などのルイス酸、HF、HCl、HNO₃、H₂SO₄、HClO₄、FSO₃H、ClSO₃H、CF₃SO₃H、酢酸、ギ酸などの有機酸のガス、酸素、笑気などのガスあるいはミストが検出可能である。また、本発明のセンサーはセンサーの検出感度調整のため、あらかじめこれらの電子受容性ガスをドーピングしておくことも可能である。

【0012】本発明のガスセンサーは電子受容性ガスの接触により共役系高分子中に電子受容性分子がドーピングされ電荷移動錯体が形成または分解されるために該薄膜の電気抵抗が変化することによってガスの存在を検知することができる。この電荷移動錯体は通常、半導体的特性を有するため、本発明の有機薄膜に接続する電極に半導体を用いた場合整流特性を有することもある。この場合接続する電極の種類をたとえば金属と半導体と代えて作製したガスセンサーの電極間でバイアスを変化させてガス濃度を高精度で測定することもできる。

【0013】本発明のガスセンサーの特長として検出感度が高いことを挙げることができる。電子受容性ガスが接触しない状態に比べて接触後電導度が増加し、10桁以上の変化を示すものもある。必要があれば、本発明のセンサー上に保護層や検出感度を高めるためのガス吸着層や検出感度調節のためのバリアー層など他の材料の層を設けることもできる。また本発明のガスセンサーを応用した機能材料とするために、本発明と他の材料の多層の積層材料として用いることもできる。

【0014】上記で得られたガスセンサーは、耐熱性、検出感度に優れ、作製・加工が容易であるなどの特徴を有し工業上有益である。

【0015】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0016】

【実施例1】ポリアクリロニトリル系繊維を大気中270℃の温度で約60分間加熱したものを、不織布に加工した。該不織布（目付け50g/m²）を10mm角に切断し、カーボンペーストでガラス板上に固定して対向方向に電極を設けセンサーを作製した。

【0017】このセンサーの電極間距離は3mm、電極長は10mmとした。この不織布の繊維の電気抵抗を直流4端子法で測定した結果、比抵抗10⁻¹¹Ω・cmであった。センサーの電極に100Vの電圧を印可して電流値を測定した結果、大気中で2×10⁻¹⁰A、二酸化窒素（濃度2ppm）雰囲気下で3×10⁻⁸Aであった。このように一定電圧印可の条件の電流値変化によってガスの検出が可能であった。

【0018】さらに二酸化窒素と大気中の雰囲気との切り替えによって電流値が可逆的に変化することがわかった。従って、該センサーによって二酸化窒素の可逆的検出が可能であることを示している。次に、ガスセンサーを200℃の温度で大気中で30日間保持した後、二酸化窒素ガス雰囲気中で電流量を測定した結果、3×10⁻⁸A（100V印可時）であった。

【0019】このセンサーを大気中に取り出した後、二酸化硫黄雰囲気（濃度2ppm）中に置き、100Vの電圧印可に於ける電流を測定したところ、4×10⁻⁹Aであり二酸化硫黄雰囲気中で電流が1桁以上大きいことがわかった。このように二酸化窒素、二酸化硫黄の検出が可能であった。

【0020】

【実施例2】石英ガラス基板（10mm角、1mm厚）をポリアクリロニトリルのジメチルアセトアミド溶液（5wt%）にディップコートした後乾燥させて基板上に膜厚10μmの膜を形成した。ついで該基板を大気中で250℃、10分加熱、さらに窒素ガス中で600℃、10分加熱した。ついで、基板の側面に金電極を蒸着して電極を形成してセンサーとした。この薄膜の電気抵抗を直流4端子法で評価した結果、10⁻⁶Ω・cmであった。この電極間距離は5mm、電極長は10mmであった。このセンサーを二酸化窒素雰囲気（濃度5ppm）に置き、電圧40V印可時の電流を測定した結果、4×10⁻⁵Aであった。次に該センサーに電圧を印加しながら大気中に取り出したところ、電流が減少した。大気中で5分後の電流は2×10⁻⁸Aであった。

【0021】

【実施例3】フェノールホルムアルデヒド樹脂をシート状に加工（100μm厚）した後、テープ状に切断した。該テープを窒素ガス雰囲気中で700℃の温度で1時間加熱した後、10mm長さに切断、切断面にカー

ボンペーストを塗布して電極を形成、センサーを作製した。このセンサーの大気中の素子抵抗は10Mオームであった。この抵抗値は検出部の電気抵抗に換算して $2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であることがわかった。

【0022】該センサーを塩素ガス雰囲気（濃度1ppm）中に置いて抵抗変化を測定した結果、雰囲気に保持後1分で抵抗700キロオームに減少することがわかった。ついで大気中に取り出したところ、抵抗が増加、5分後10メガオームに達することがわかった。

【0023】

【実施例4】再生セルロース繊維不織布（商品名：ベンリーゼ）を窒素雰囲気中で500℃の温度で1時間加熱した。この熱処理した不織布を5mm角の大きさに切断してその2辺にカーボンペーストで電極を設けセンサーとした。このセンサーの電極間の初期抵抗は1メガオームであった。またこの不織布の繊維の電気抵抗値は $5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0024】該センサーを二酸化窒素雰囲気（濃度1ppm）に置き抵抗変化を測定したところ、1分後に200キロオームに抵抗が減少した。

【0025】

【実施例5】実施例1で使用した熱処理したポリアクリ

ロニトリル系繊維の不織布を用いて、10mmX2mmに切断、両端にカーボンペーストで電極を取り付けセンサーを作製した（電極間距離1mm）。このセンサーの大気中の抵抗は100メガオームであった。

【0026】このセンサーにヨウ素ガス飽和蒸気を接触させて抵抗変化を測定した結果、500キロオームに抵抗が減少することがわかった。

【0027】

【実施例6】塩化ビニリデンフィルム（商品名：サランラップ）をアルミナ基板上に保持させ、トリエチルアミンに浸漬して還流処理してポリエーテル構造の共役系高分子を作製した。この薄膜の両端にカーボンペーストで電極を形成してセンサーを作製した。該センサーの検知部の電気抵抗は $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、センサーの初期抵抗は10メガオームであった。該センサーを濃度1ppmの二酸化窒素雰囲気中に置いたところ抵抗が減少して1メガオームに変化した。

【0028】

【発明の効果】本発明のガスセンサーは検出感度に優れ、作製加工が容易である特徴を有し工業上有用である。

Partial Translation of Reference 1

Jpn. Pat. Appln. KOKAI Publication No. 5-296960

Filing No.: 96457/92

Filing Date: April 16, 1992

Applicant: Asahi Chemical Industry Co., Ltd.

Priority: Not Claimed

KOKAI Date: November 12, 1993

Request for Examination: Not filed

Int.Cl.: G01N 27/12

[On page 2, from left column, line 27 to right column, line
7]

[Means for Achieving the Object(s)]

In consideration of such problems, as the result of earnest research to obtain a gas sensor having a high detection sensitivity and workability, the inventors of the present invention have made the gas sensor of the present invention. That is, the present invention relates to a gas sensor utilizing electrical resistance change of a detection part due to adsorption and diffusion of an electron acceptance gas, with a conjugate system macromolecule having a specific resistance not more than $10^{14}\Omega$ cm and not less than $10^{-2}\Omega$ cm as a detection part.

First, there will now be described a conjugate system macromolecule having a specific resistance not more than $10^{14}\Omega$ cm and not less than $10^{-2}\Omega$ cm, which is used as a

BEST AVAILABLE COPY

detection part of the present invention. The gas sensor of the present invention utilizes change in electrical conductivity by allowing a conjugate system macromolecule to be subjected to doping and surface adsorption due to contact of an electron acceptance gas. The macromolecule used for the detection part of the present invention has a molecular structure such as polyene structure, polythienylene structure, polythiophene structure, polyparaphenylene structure, polyphenylene sulfide structure, acene system structure, polybiphenylene structure, polypyridinopyridine structure, polycyanodiene structure, and polyphenylene oxide structure. Detection sensitivity and heat resistance can be adjusted by using, as a part of these skeletal structures, a structure substituted by substituents such as carbonyl group, ether group, ester group, thioether group, carboxyl group, hydroxyl group, amino group, and amine group. The specific resistance of the electric resistance of the conjugate macromolecule ranges from $10^{-2}\Omega\text{cm}$ to $10^{14}\Omega\text{cm}$. If the specific resistance is greater than $10^{14}\Omega\text{cm}$, detection is difficult since the resistance of the sensor is too large, which is not preferable. Further, if the specific

resistance is smaller than $10^{-2} \Omega \text{cm}$, detection sensitivity deteriorates since change in resistance during detecting gas becomes small, which is not preferable.

[On page 2, right column, lines 42-48]

Further, conjugate system macromolecule can be prepared by polymerization reaction of monomer. Examples of this monomer are acetylene, diacetylene, pyrrole, thiophene, aniline, benzene, naphthalene, anthracene, pyridine and derivatives thereof. The method for polymerization varies according to the kind of monomer, and a conjugate system macromolecule prepared by a common polymerization method can be used.

[On page 3, left column, lines 17-28]

Next, electron acceptance gas to be detected by the gas sensor of the present invention will now be described. Electron acceptance gas which can be detected are gas of halogen such as F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ICl , ICl_3 , IBr , IF , gas of Lewis acid such as PF_5 , AsF_5 , SbF_5 , BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , SO_3 , NO , NO_2 , NO_3 , and SO_2 , gas of organic acid such as HF , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , FSO_3H , ClSO_3H , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, acetic acid and

formic acid, and gas or mist of oxygen and dinitrogen monoxide. Further, in the sensor of the present invention, it is possible to dope with these electron acceptance gas in advance, in order to adjust the detection sensitivity of the sensor.

BEST AVAILABLE COPY

ORGANIC GAS SENSOR

Patent Number: JP5296960
Publication date: 1993-11-12
Inventor(s): NAMIKATA TAKASHI; others: 01
Applicant(s): ASAHI CHEM IND CO LTD
Requested Patent: JP5296960
Application Number: JP19920096457 19920416
Priority Number(s):
IPC Classification: G01N27/12
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a sensor with an improved sensitivity by utilizing electrical resistance change of a detection part due to adsorption and diffusion of an electron acceptance gas with a conjugate system macromolecule where the specific resistance is within a specific range as a detection part.

CONSTITUTION: The sensor utilizing change in electrical conductivity by allowing a conjugate macromolecule to be subjected to doping and surface adsorption due to contact of an electron acceptance gas. The macromolecule which is used for a detection part for example includes a conjugate structure such as polyethylene structure and polythienylene structure. The specific resistance of electrical resistance of the conjugate macromolecule ranges from 10^{-2} OMEGA.cm to 10^{14} OMEGA.cm. The macromolecule is created for example by monomer polymerization reaction, heat treatment and chemical reaction treatment of a precursor macromolecule etc. The heat treatment can improve thermal resistance. The electrical conductance of the sensor rapidly increases due to contact of the electron acceptance gas, thus achieving a high detection sensitivity.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY